

УДК 537.312.62

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМОЕРС ТА ТРАНСФОРМАЦІЯ ЗОННОГО СПЕКТРУ В СИСТЕМІ $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$

О. Бабич

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
orestbabych@gmail.com*

З використанням феноменологічної моделі вузької провідної зони проведено аналіз температурних залежностей коефіцієнта термоерс $S(T)$ при $T > T_c$ для $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ в разі проведення заміщень $Y \rightarrow Ca$ та $Co \rightarrow Cu$. Структуру густини станів на рівні Фермі E_F зображено в формі асиметричного лоренціана. Отримано добре узгодження розрахункових залежностей $S(T)$ з експериментальними даними. Визначені значення параметрів зонного спектру в ділянці E_F і розглянутий характер їх трансформації. Виявлено наявність кореляції між ефективною шириною зони та температурою переходу в надпровідний стан T_c .

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, температура надпровідного переходу, коефіцієнт термоерс, вузька провідна зона, пік густини станів, рівень Фермі.

Вступ. Під час дослідження високотемпературних надпровідників (ВТНП) важливо встановити взаємозв'язок між головними особливостями процесу переносу носіїв заряду в нормальній фазі ($T > T_c$) і розрахунковими чи модельними густинами станів в ділянці рівня Фермі E_F .

Згідно з зонними розрахунками рівень Фермі надпровідних купратів знаходиться на схилі вузького піку густини станів, утворених перекриттям p - і d -зон [1,2]. Тому зрозумілим є використання феноменологічної моделі вузької зони для пояснення особливостей у поведінці ВТНП матеріалів (див. напр. [3]). Дані зонно-структурних розрахунків показують, що вузька провідна зона існує на фоні значно ширшої зони. Однак, якщо рівень Фермі розташований всередині цього вузького енергетичного інтервалу шириною порядку $k_B T$, то наявний пік у густині станів відіграє провідну роль в нормальних, а можливо і надпровідних властивостях.

Абсолютні значення, нахил кривих температурних залежностей коефіцієнта Холла R_H і особливо електроопору ρ , змінюються в залежності від дефектів структури, мікротріщин, гранулярності середовища. Внесок складової, зв'язаної з недосконаlostями у коефіцієнт термоерс є значно меншим. Експериментальні дані по $S(T)$, отримані різними авторами для зразків однакових складів близькі між собою, простежується добра відтворюваність результатів, тому відмінності у значеннях та залежностях у разі зміни складу потрібно пояснюватися особливостями електронної структури. Крім того, з використанням теоретичних виразів можна розрахувати абсолютні значення коефіцієнта термоерс, тоді як опір і коефіцієнт Холла за відсутності необхідних даних про параметри

матеріалу можна обчислити з точністю до чинника константи. З огляду на зазначені вище особливості, в даній роботі аналіз проводився на підставі температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с.

Аналіз експериментальних даних. Поряд з високотемпературними надпровідниками на основі ртуті талієва система представляє собою цікавий об'єкт дослідження. Це пов'язано насамперед з тим, що, як випливає з літературних даних, в талієвій системі досить легко реалізуються різні режими легування (слабке і сильне), включаючи отримання зразків з надлишковим вмістом кисню, що практично недосяжно, наприклад, у випадку системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

В якості об'єктів дослідження була вибрана система $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$, для якої в літературі є систематичні експериментальні дані по температурних залежностях коефіцієнта термоерс для зразків в разі легування кобальтом і ітрієм [4]. Зразки виготовлялись матричним методом із відповідних оксидів і карбонатів і були однофазними.

На рис. 1 і 2 представлені залежності $S(T)$ для зразків з різними типами легування: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_z$ ($x=0-0.25$) і $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ ($y=0-0.12$) відповідно. Вигляд температурних залежностей коефіцієнта термоерс та їхня трансформація

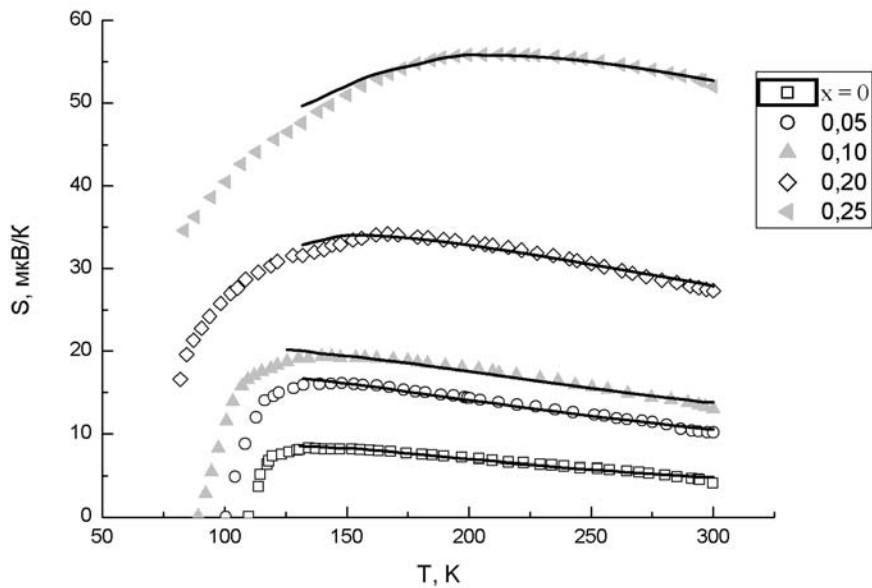


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта термоерс в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_z$ [4], суцільні лінії – результати розрахунку.

мають особливості, які є характерними для ВТНП на основі Y, Hg та ін [5]. При малих вмістах як ітрію так і кобальту (при рівні легування близькому до оптимального) на температурних залежностях коефіцієнта термоерс спостерігається виражений максимум при

температурі вище T_c , і наступна протяжна ділянка практично лінійного падіння величини S з зростанням температури аж до $T=300$ К.

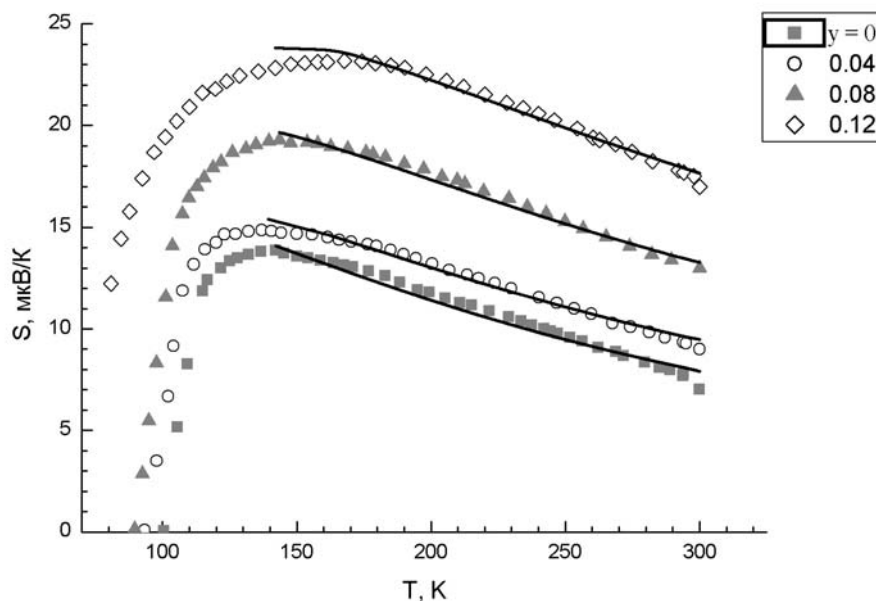


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термоерс в $Tl_2Ba_2Ca_{0.9}Y_{0.1}Cu_{2-y}Co_yO_z$ [4], суцільні лінії – результати розрахунку.

Абсолютні значення коефіцієнта термоерс для слабологованих зразків вищі, ніж у випадку оптимальних складів, а значення коефіцієнта термоерс при $T=300$ К (S_{300}) послідовно зростають з ростом рівня легування як Y так і Co. Також з ростом концентрації домішок максимум на температурних залежностях S стає більше розмитим і зміщується в область вищих температур.

Методика розрахунків. Використання розрахункових густин станів не завжди дає можливість пояснити транспортні властивості ВТНП. Це може бути пов'язано з неврахуванням в зонній теорії в одноелектронному наближенні кореляційних ефектів. Крім цього часто відсутня інформація про електронну структуру сполук при відхиленні від стехіометрії. Тому пік густини станів модельно представлявся у лоренцівській формі:

$$D(E) = \frac{W}{\pi(E - E_0)^2 + W^2}, \tag{1}$$

де E_0 – відстань піку від рівня Фермі, W – його ширина.

Температурні залежності коефіцієнта термоерс в феноменологічній моделі вузької провідної зони можуть бути представлені у вигляді [6]:

$$S(T) = -\frac{1}{|e|T} \frac{I_1}{I_0}, \quad (2)$$

де:

$$I_1 = \int \sigma_E \left(-\frac{df}{dE} \right) (E - E_F) dE, \quad (3)$$

$$I_0 = \int \sigma_E \left(-\frac{df}{dE} \right) dE, \quad (4)$$

σ_E – провідність при $T \rightarrow 0$, чутлива до тонкої структури густини станів біля E_F ,
 $f(E - E_F)$ – функція розподілу Фермі.

З метою аналізу отриманих результатів оцінювалась також ступінь заповнення вузької зони електронами:

$$F(T) = \frac{\int f(E - E_F) g(E) dE}{\int g(E) dE} \quad (5)$$

Вибираючи характер розсіяння носіїв, слід зауважити, що при інтерпретації аналогічних залежностей $S(T)$ в інтерметалічних системах з проміжною валентністю і важкими ферміонами на основі $4f$ -, $3d$ -перехідних елементів, логічні результати можна отримати, покладаючи $\sigma_E \sim D^l(E)$ (модель Мотта – достатньо слабе розсіяння, пов'язане в основному з переходами з p - в d -стани) [7,8]. Значення рухливості носіїв та провідності для зразків ВТНП порівняно малі [9,10], внаслідок чого у виразах (3), (4) для σ_E використовувалась залежність на основі формули Кубо-Грінвуда $\sigma_E \sim D^2(E)$ (загальніший випадок сильного розсіювання).

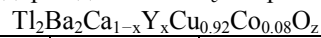
Результати та їх обговорення. З використанням приведеної вище моделі, добиваючись кількісного узгодження розрахункових і експериментальних даних, раніше було проаналізовано температурні залежності коефіцієнта термоерс $S(T)$ при $T > T_c$ для перших трьох членів ртутного гомологічного ряду $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1-3$) при катіонних заміщеннях та аніонному легуванні [11-13]. В даній роботі на основі проведених обчислень для талієвої системи $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_z$ при зміні вмісту легуючих домішок (рис. 1, 2) розглянута трансформація параметрів зонного спектру і динаміка надпровідних властивостей.

Представлення піку густини станів у вигляді симетричного лоренціана (1) не дає задовільних результатів. Добрі узгодження розрахунку з експериментальними залежностями при $T > T_c$ можна отримати, якщо використати асиметричний пік густини станів, який задається положенням максимуму E_0 відносно рівня Фермі і двома півширинами W_1 при $E < E_0$ та W_2 при $E > E_0$. В роботі приводиться усереднене значення $W = (W_1 + W_2)/2$. Як показує аналіз результатів розрахунків (табл. 1, 2) зростання рівня легування обома домішками в цілому призводить до збільшення ступені заповнення зони електронами F , внаслідок більшої валентності заміщуючого елемента в порівнянні з заміщуваним, а за-

лежності $F(x)$ і $F(y)$ являються нелінійними. При цьому рівень Фермі зсувається з області більшої величини і менш різкої залежності густини станів $D(E)$ далі від середини зони (менші значення і більш різка залежність $D(E)$), а ширина W та асиметрія W_1/W_2 вузької провідної зони збільшується. При цьому у випадку заміщення $Y \rightarrow Ca$ розширення провідної зони стає помітним при $x > 0.05$ ($x \leq 0.05$ значення W фактично незмінні), в той час як для $Co \rightarrow Cu$ воно чітко спостерігається уже при малих концентраціях домішки. Зменшення густини станів на рівні Фермі корелює з спаданням температури переходу в надпровідний стан T_c .

Таблиця 1.

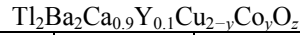
Температура переходу в надпровідний стан T_c та трансформація зонного спектру в



X	T_c , К	E_0 , меВ	W , меВ	W_1/W_2	F , при 300°К	$D(E_F)$ еВ ⁻¹
0	93,0	-5,70	79,0	0,82	0,483	12,62
0,05	92,8	-9,75	79,0	0,76	0,486	12,55
0,10	87,0	-11,70	85,0	0,75	0,492	11,61
0,20	60,0	-23,40	100,0	0,67	0,506	9,50
0,25	28,0	-42,00	115,0	0,64	0,555	7,32

Таблиця 2.

Температура переходу в надпровідний стан T_c та трансформація зонного спектру в



X	T_c , К	E_0 , меВ	W , меВ	W_1/W_2	F , при 300°К	$D(E_F)$ еВ ⁻¹
0	106,0	-8,1	68,0	0,74	0,480	14,59
0,04	96,3	-9,6	78,0	0,73	0,480	12,65
0,08	88,0	-12,2	83,5	0,72	0,486	11,78
0,12	76,7	-16,0	91,0	0,68	0,487	10,80

В цілому зміна параметрів зонного спектру з ростом рівня легування отримана для талієвої кераміки аналогічна виявленій раніше для інших ВТНП [11-13]. При введенні домішок зростає структурна дефектність і згідно моделі Андерсона (рис. 3) це приводить до розширення зони, росту частки локалізованих станів на її краях, падіння $D(E_F)$,

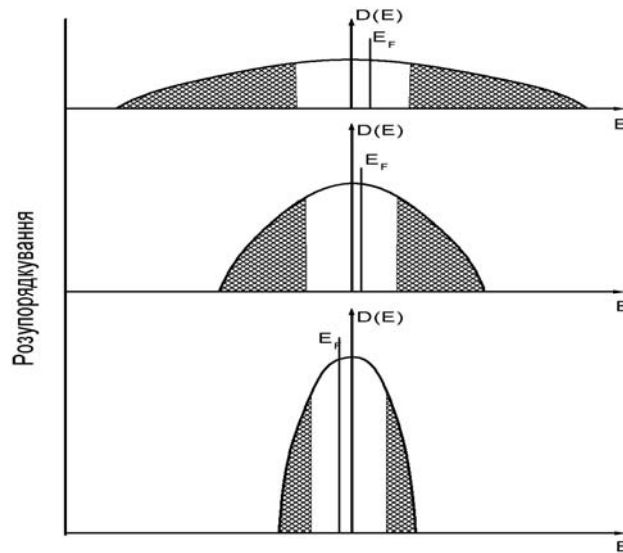


Рис. 3. Розширення зони та збільшення частки локалізованих станів на її краях (заштриховані області), падіння густини станів на рівні Фермі при зростанні розупорядкування структури.

чому відповідає отриманий в результаті розрахунку характер трансформації зонного спектру та температури надпровідного переходу. Має місце розширення зони також внаслідок ефекту її руйнування при заміщенні цинком позицій міді в шарі CuO_2 , відповідальному за надпровідність. Сумування цих двох механізмів приводить у випадку заміщень $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ уже при малих концентраціях домішки до більш сильного розширення провідної зони в порівнянні з спостережуваним для заміщення $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$, де єдиним механізмом є розупорядкуванням в структурі і розширення зони тільки внаслідок андерсонівської локалізації.

Результати розрахунку дали можливість оцінити степінь впливу легування в талієвих ВТНП не тільки на параметри зонного спектру, а і на критичну температуру і прослідкувати за взаємозв'язком між ними. На рис. 4. графічно зображена виявлена кореляція між T_c і шириною провідної зони W . Причиною падіння T_c може бути зменшення значення густини станів на рівні Фермі внаслідок розширення провідної зони.

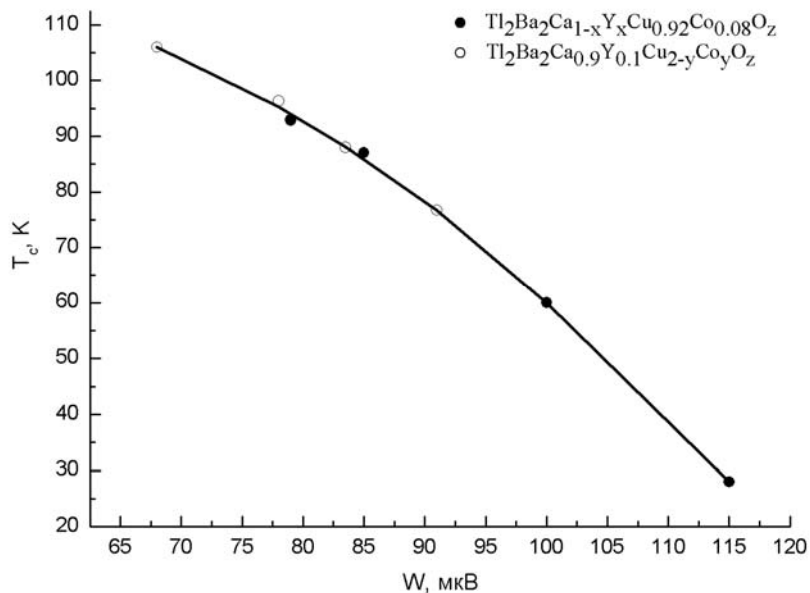


Рис. 4. Кореляційна залежність значення критичної температури від ефективної ширини провідної зони $T_c(W)$ для $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_z$ при проведенні заміщень $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$ та $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$.

5. Підсумок

Використовуючи представлення піку густини станів в ділянці рівня Фермі у вигляді асиметричного лоренціана отримано добре узгодження розрахункових температурних залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. з експериментальними даними при $T > T_c$.

Як показує аналіз результатів зростання рівня легування $\text{Y} \rightarrow \text{Ca}$, $\text{Co} \rightarrow \text{Cu}$ в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_z$ в цілому призводить до збільшення ступені заповнення зони електронами F , внаслідок більшої валентності заміщуючого елемента в порівнянні з заміщуваним, а залежності $F(x)$ і $F(y)$ являються нелінійними.

При цьому рівень Фермі зсувається з області більшої величини і менш різкої залежності густини станів $D(E)$ далі від середини зони (менші значення і більш різка залежність $D(E)$), а ширина W та асиметрія W_1/W_2 вузької провідної зони збільшується.

При введенні домішок зростає структурна дефектність і згідно моделі Андерсона це приводить до розширення зони, росту долі локалізованих станів на її краях, падіння $D(E_F)$, чому відповідає отриманий в результаті розрахунку характер трансформації зонного спектру та температури надпровідного переходу.

1. Mattheiss L.F. Electronic structure of the high T_c superconductor $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.9}$ / L.F. Mattheiss, D.R. Hamann // Solid State Commun. – 1987. – V. 63. – P. 395–399.

2. *Novikov D.L.* Electronic structure and Fermi surface of the $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ superconductor: Apparent importance of the role of van Hove singularities on high T_c / D.L. Novikov, A.J. Freeman // *Physica C: Superconductivity*. – 1993. – V. 212. – P. 233–238.
3. *Moshchalkov V.V.* Localization effects and metal-insulator transition in oxide superconductors / V.V. Moshchalkov // *Physica C: Superconductivity*. – 1988. – V. 156. – P. 473–476.
4. *Poddar A.* Effect of Co-substitution on superconductivity and transport in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ / A. Poddar, B. Bandyopadhyay, B. Chattopadhyay // *Physica C: Superconductivity*. – 2003. – V. 390. – P.120-126.
5. *Kaizer A. B.* In: Advances in Studies of hightemperature superconductors. / A.B. Kaizer, C. Ucher, A.V. Narkikar // *Nova Sci. Publ.* – 1991. – V. 7 – P. 353–360.
6. *Mott N.F.* Electronic processes in non-crystalline materials/ N.F. Mott, E.A. Davis // *Oxford Univ. Press*, Oxford. – 1979. – V. 2. – 590 p.
7. *Koterlyn M. D.* Depedence of the CeNi_5 thermoelectric power on strong $4f$ -electron instability/ M.D. Koterlyn, O.Y. Babych, G.M. Koterlyn // *Journal of Alloys and Compounds*.–2001. – № 325. –P.6–11.
8. *Koterlyn M. D.* Thermopower of CeNi_5 with Strong f -Electron Instability: Band Effects / M. D. Koterlyn, O. I. Babich, R. I. Yasnitskii // *Physics of the Solid State*. –2002. – V. 44. – P. – 823–830.
9. *Chen J. T.* Determination of charge carriers in superconducting La-Ba-Cu-O by thermoelectric measurements / J. T. Chen, C. J. McEwan, L. E. Wenger, E. M. Logothetis // *Phys. Rev. B*. – 1987. — V. 35. – P. 7124-7125.
10. *Subramaniam C.K.* Thermoelectric power and resistivity measurements on oxygen-annealed $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductors / C.K. Subramaniam, M. Paranthaman, A. B. Kaiser // *Phys. Rev. B*. – 1995. – 51. – P 1330–1333.
11. *Бабич О.* Трансформація електронного спектру та коефіцієнт термо-е.р.с ртутьвмісних надпровідників при легуванні цинком. / О. Бабич, Я. Бойко, М. Васюк, І. Габрієль, М. Матвіїв // *Нові технології*. – 2010. – Т. 28. – С. 121–126
12. *Babych O.* Band spectrum transformation and temperature dependences of thermoelectric power of $\text{Hg R}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ / O. Babych, I. Gabriel, R. Lutciw, M. Matvijiv, M. Vasyuk // *Condensed Matter Physics*. – 2011. – V.14, N1. – P. 13702:1–6.
13. *Бабич О.* Електронний спектр та коефіцієнт термо-е.р.с. $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+d}$ у разі легування киснем / О. Бабич М. Васюк, І. Габрієль, М. Матвіїв, Р. Луців // *Збірник наукових праць “Електроніка та інформаційні технології”*. – 2011. – Вип. 1.-С. 30–35.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THERMOELECTRIC POWER AND BAND SPECTRUM TRANSFORMATION OF $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ SYSTEM**O. Babych**

*Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine
orestbabych@gmail.com*

Using a phenomenological model of a narrow band the analysis of the temperature dependence of the thermopower coefficient $S(T)$ at $T > T_c$ for $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ in the case of substitution $Y \rightarrow Ca$ and $Co \rightarrow Cu$ was carried out. The structure of the density of states at the Fermi level E_F is depicted in the form of an asymmetric Lorentzian. The good agreement between the calculated dependencies $S(T)$ with the experimental data was obtained. Defined The values of the band spectra parameters in the vicinity of E_F was defined and character of their transformation was considered. We found a correlation between effective width of band and superconducting transition temperature T_c .

Key words: high-temperature superconductivity, superconductive transition temperature, thermoelectric power, narrow conduction band, density of states peak, Fermi level.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭДС И ТРАНСФОРМАЦИЯ ЗОННОГО СПЕКТРА В СИСТЕМЕ $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ **О. Бабич**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина
orestbabych@gmail.com*

С использованием феноменологической модели узкой проводящей зоны проведен анализ температурных зависимостей коэффициента термоэдс $S(T)$ при $T > T_c$ для $Tl_2Ba_2Ca_{1-x}Y_xCu_{2-y}Co_yO_z$ в случае проведения замещений $Y \rightarrow Ca$ и $Co \rightarrow Cu$. Структуру плотности состояний на уровне Ферми E_F изображено в форме ассиметричного лоренциана. Получено хорошее согласование расчетных зависимостей $S(T)$ с экспериментальными данными. Определены значения параметров зонного спектра в области E_F и рассмотрен характер их трансформации. Обнаружено существование корреляции между эффективной шириной зоны и температурой перехода в сверхпроводящее состояние T_c .

Ключевые слова: высокотемпературная сверхпроводимость, температура сверхпроводящего перехода, коэффициент термоэдс, узкая проводящая зона, пик плотности состояний, уровень Ферми.

Стаття надійшла до редколегії 10.06.2013

Прийнята до друку 26.06.2013